

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36480

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/62	N E N		C 0 8 G 18/62	N E N
18/63	N E P		18/63	N E P

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-215112

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月26日

(71) 出願人 000230135
日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
(72) 発明者 山崎 純市
神奈川県大和市下鶴間461
(72) 発明者 小西 伸
神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54) 【発明の名称】 イソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法

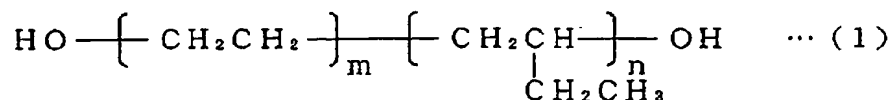
(57) 【要約】

【課題】 イソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法を提供する。

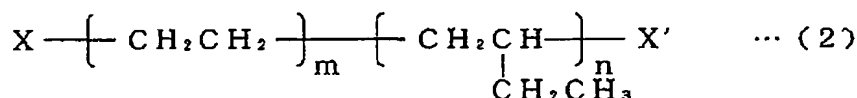
【解決手段】 特定の水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体と有機ジイソシアネートをイソシアネート基が水酸基より過剰になる比率で反応させ、その後、未反応の有機ジイソシアネートを除去して、遊離イソシアネート含有量が1重量%未満であるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式（1）で示される、ランダム共重合体又はブロック共重合体であり、エチレン/ブチレンのモル比（式（1）のm/n）が90/10～10/90である両末端水酸基含有ポリ（エチレン-ブチレン）共重合体と有機ジイソシアネートをイソシアネート



【請求項2】 下記の一般式（2）において、ランダム共重合体又はブロック共重合体であり、エチレン/ブチレンのモル比（式（2）のm/n）が90/10～10/90であり、X=OH、X'=H又はX=H、X'=OHである片末端水酸基含有ポリ（エチレン-ブチレン）共重合体と有機ジイソシアネートをイソシアネート



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、様々な樹脂の改質が可能なイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】接着剤、コーティング剤、塗料、及び構造用材料等に用いられる樹脂として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂等がある。これらのうち硬いタイプの樹脂は、高硬度、高耐久性といった長所があるが、柔軟性や強靱性に劣るといった問題（例えば、接着剤として用いた場合は接着強度は大きい、僅かなショックで剥がれてしまうといった問題）がある。このような問題点を改善するため、改質剤による改良が広く試みられている。

【0003】例えば、従来のエポキシ樹脂の改質剤としては、末端カルボキシル化ポリ（ブタジエン-アクリロニトリル）（CTBNと略する）やポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（DGEPPGと略する）等がある。しかし、CTBN改質では樹脂の強靱化は可能になるが、CTBNに含有している二重結合のため耐候性が落ちてしまうといった問題が発生する。また、DGEPPGによる改質では、ガラス転移点や強度の低下を引き起こす等の問題点がある。

【0004】また、近年、接着剤、コーティング剤、及び塗料分野で環境問題からポリ塩化ビニル系材料に変わって、ポリプロピレン、ポリエチレン等のようなポリオレフィン系材料が使用されることが多くなってきている。しかし、従来の樹脂には、ポリオレフィンへの接着

基過剰の条件で反応させ、その後、未反応のイソシアネート単量体を除去することによって得られる、遊離イソシアネートの含有量が1重量%未満であるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法。

【化1】

基過剰の条件で反応させ、その後、未反応のイソシアネート単量体を除去することによって得られる、遊離イソシアネートの含有量が1重量%未満であるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法。

【化2】

性や密着性が良好なものは、耐久性が不十分であり、逆に耐久性が良好なものは、接着性や密着性が不十分である。

【0005】米国特許5,378,761号公報に、水添ポリブタジエンとジフェニルメタンジイソシアネート（MDIと略する）の反応物や、水添ポリブタジエンとイソホロンジイソシアネート（IPDIと略する）の反応物をエポキシ樹脂の改質に用いた例が開示されている。また、米国特許5,459,200号公報には、水添ポリブタジエンとポリイソシアネート、IPDI、又はヘキサメチレンジイソシアネート（HDIと略する）との反応物をエポキシ樹脂の改質に用いた例が開示されている。

【0006】しかし、前述の明細書には、得られた改質剤中に存在する、反応に関与しなかった、いわゆる遊離イソシアネートの含有量については考慮していない。特に米国特許5,378,761号公報記載の反応生成物では、遊離イソシアネート含有量が3.4～4.1重量%と多い。このように遊離イソシアネート含有量が多いと、臭気の問題があり、また、この遊離のイソシアネートが硬化剤等の添加剤と反応し、諸物性を低下させてしまう。

【0007】

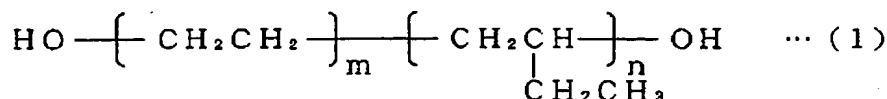
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の問題点を改善するために鋭意研究検討を重ねた結果、本発明の製造方法によって得られたイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤が有効であることを見だし本発明に至った。

【0008】

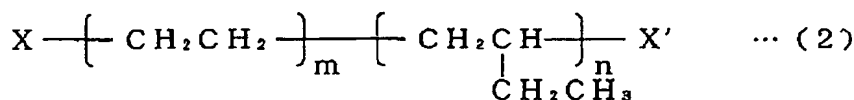
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、以

下に示すものである。

(a) 下記の一般式(1)で示される、ランダム共重合体又はブロック共重合体であり、エチレン/ブチレンのモル比(式(1)の m/n)が90/10~10/90である両末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体と有機ジイソシアネートをイソシアネート基過剰



【0010】(b) 下記の一般式(2)において、ランダム共重合体又はブロック共重合体であり、エチレン/ブチレンのモル比(式(2)の m/n)が90/10~10/90であり、 $X=\text{OH}$ 、 $X'=\text{H}$ 又は $X=\text{H}$ 、 $X'=\text{OH}$ である片末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体と有機ジイソシアネートをイソシアネ



【0012】

【発明の実施の形態】本発明で使用する水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体は、前記の式(1)及び(2)で示され、エチレンとブチレンのラジカル重合やアニオン重合等ようなリビング重合にて得られるランダム又はブロック共重合体であるポリ(エチレン-ブチレン)共重合体に、ビニル系アルコール化合物をグラフトさせたり、末端の重合開始剤成分を処理することにより得られる。

【0013】水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体のエチレンとブチレンのモル比(式(1)及び(2)の m/n)は90/10~10/90である。エチレンが90モル%を越える場合や10モル%未満の場合は、共重合体の結晶性が大きくなり、融点が高くなるため、目的とする改質剤が得られにくい。

【0014】式(1)及び(2)における水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体の数平均分子量は、500~10,000であり、好ましい数平均分子量は1,000~9,000である。

【0015】水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体の数平均分子量が500未満の場合は、単なる脂肪族系アルコール化合物であり、有機ジイソシアネートとの反応物は結晶性が大きく、融点が高くなるため、目的とする改質剤が得られにくい。また、数平均分子量が10,000を越えると、水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体は元々他の樹脂やイソシアネートとの相溶性が低い上、水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体の粘度が高くなるため、改質剤として用いた場合、改質効果が小さくなる。

【0016】式(1)における両末端水酸基含有ポリ

の条件で反応させ、その後、未反応のイソシアネート単量体を除去することによって得られる、遊離イソシアネートの含有量が1重量%未満であるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法。

【0009】

【化3】

ート基過剰の条件で反応させ、その後、未反応のイソシアネート単量体を除去することによって得られる、遊離イソシアネートの含有量が1重量%未満であるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の製造方法。

【0011】

【化4】

(エチレン-ブチレン)共重合体の平均水酸基含有量は、1分子当たり1.5~2.5個であり、特に1.8~2.0個が好ましい。水酸基が1.5個未満の場合は、両末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体でなくなることになる。水酸基が2.5個を越える場合は、得られるイソシアネート基含有ポリオレフィン改質剤の粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0017】また、式(2)における片末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体の平均水酸基含有量は、1分子当たり0.5~1.5個であり、特に0.8~1.0個が好ましい。水酸基が0.5個未満の場合は、単なるフリーの有機ジイソシアネートとポリ(エチレン-ブチレン)共重合体とのブレンドになってしまう。このため、水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体と有機ジイソシアネートとの相溶性が低いために、分離してしまい経時安定性に乏しくなる。水酸基が1.5個を越える場合は、片末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体でなくなることになる。

【0018】前記水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)共重合体としては、具体的には例えば、ランダムポリマータイプとして米国シェル製のクレイトンリキッドシリーズのHPVM-1202、HPVM-2202がある。

【0019】本発明で使用する有機ジイソシアネートとしては、HDI、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサヘチレン-1,6-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサヘチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、IPDI、

2, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、4, 4'-MDI、2, 4'-MDI、2, 2'-MDI、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート（2, 4-TDIと略する）、2, 6-TDI等の芳香族ジイソシアネート、オルト-キシリレンジイソシアネート、メタ-キシリレンジイソシアネート、パラ-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の難黄変ジイソシアネートやこれらの混合物が挙げられ、好ましい有機ジイソシアネートは、価格的に有利なHDI、IPDI、TDI、MDIである。

【0020】さらには、遊離イソシアネートの除去工程が蒸留による場合は、前記の有機ジイソシアネートのうち蒸気圧の高いHDIやTDIが好ましいものとなる。

【0021】本発明におけるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を合成する際の反応触媒としては、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等のような公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。

【0022】本発明における両末端水酸基含有ポリ（エチレンーブチレン）を用いてイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を製造する際のイソシアネート基／水酸基のモル比は1を越える割合であり、具体的には10～100が好ましく、20～80が最も好ましい。

【0023】本発明における片末端水酸基含有ポリ（エチレンーブチレン）を用いてイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を製造する際のイソシアネート基／水酸基のモル比は2以上であり、具体的には10～100が好ましく、20～80が最も好ましい。

【0024】反応温度は、15～100℃、好ましくは、40～90℃である。15℃未満の場合は、イソシアネート基と水酸基がほとんど反応しないため、単なるフリーの有機ジイソシアネートとポリ（エチレンーブチレン）共重合体とのブレンドになってしまう。このため、水酸基含有ポリ（エチレンーブチレン）共重合体と有機ジイソシアネートとの相溶性は低いために、分離してしまい経時安定性に乏しくなる。100℃を越える場合は、ウレタン基だけではなく、ウレタン基とイソシアネート基との反応によってアロファネート基が生成したり、ウレトジオン基やイソシアヌレート基といったイソシアネート基同士が反応して、目的とする改質剤が得られにくい。

【0025】本発明におけるイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を合成する際の反応方法は、固形反応法や溶剤反応法といった方法で製造できる。本発明の

製造方法では、遊離イソシアネートを除去する工程を経てイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を得るので、ロスが少なく、除去工程が容易な固形反応が好ましい。

【0026】反応後、未反応のイソシアネートを除去して、遊離イソシアネートが1重量%未満にする。除去方法としては、減圧する蒸留法、良溶媒に一旦溶解させ、次にこれを貧溶媒中に投入する再沈法及び貧溶媒中に分散させ、次にこれを良溶媒に投入する抽出法等がある。除去したイソシアネートモノマーは、回収して再利用することができる。

【0027】このようにして、得られたイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤中に含有する遊離のイソシアネート含有量は1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満である。

【0028】遊離イソシアネートが1%以上含有している場合は、有機のイソシアネートの蒸気による臭気や、取り扱い作業者の健康上の問題がある。また、遊離のイソシアネートが硬化剤等の添加剤と反応して、諸物性に悪影響を及ぼす。

【0029】得られたイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤の応用例としては、接着剤に添加してポリオレフィンへの接着性向上、塗料に添加して、ポリオレフィンへの密着性向上、塗膜の柔軟化を図ることができる。また、構造材料用の塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂等に添加して樹脂の軟質化や強靱化を図る用途等に用いられる。

【0030】本発明によって得られた、イソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を用いるときは、改質される樹脂と本発明によって得られた改質剤を適当な割合で混合、攪拌し、必要により加温して改質剤と改質される樹脂とを反応させる。その後、必要に応じて顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘度安定剤、溶剤等を配合し、塗料、接着剤、コーティング剤等、それぞれの用途にあった形で使用することができる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例において「部」及び「%」は、「重量部」及び「重量%」である。なお、イソシアネート含有量はJIS K-6806、粘度はJIS K-6833、遊離のイソシアネートはゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定した。

【0032】実施例1

攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を組んだ4つ口フラスコに、数平均分子量3,600の両末端水酸基含有ポリ（エチレンーブチレン）共重合体（商品名：HPVM-2202、シェル製）を32.4部仕込み、60℃に加温した。これに4, 4'-MDIを67.6部仕込んで80℃にて4時間ウレタン化反応させた。得ら

れた反応物をRM-1とする。RM-1のイソシアネート含有量は21.9%、遊離のMDIは65.3%であった。次に、RM-1をノルマルヘキサン抽出して、イソシアネート基含有ポリオレフィン化合物MA-1を得た。MA-1のイソシアネート含有量は1.83%、粘度は39,000cP/25℃、遊離のMDIは0.3%であった。

【0033】実施例2

実施例1と同様な反応装置に、HPVM-2202を44.8部仕込み、60℃に加温した。これにIPDIを55.2部仕込み、続いてDBTDLを0.02部仕込み、80℃にて4時間反応させた。得られた反応物をRM-2とする。RM-2のイソシアネート含有量は19.9%、遊離のIPDIは52.5%であった。次に、RM-2をノルマルヘキサン抽出して、イソシアネート基含有ポリオレフィン化合物MA-2を得た。MA-2のイソシアネート含有量は2.05%、粘度は34,000cP/25℃、遊離のIPDIは0.1%であった。

【0034】実施例3

実施例1と同様な反応装置に、数平均分子量4,000の片末端水酸基含有ポリ(エチレンブチレン)共重合体(商品名:HPVM-1202、シェル製)を43.4部仕込み、60℃に加温した。これに2,4-TDIを56.6部、ジブチルチンジラウレート(DBTDLと略する)を0.02部仕込み、80℃にて4時間ウレ

タン化反応させた。得られた反応物をRM-3とする。RM-3のイソシアネート含有量は26.9%、遊離のTDIは54.7%であった。次に、RM-3を170℃×0.5torrの条件での薄膜蒸留により遊離のTDIを除去して、イソシアネート基含有ポリオレフィン改質剤MA-3を得た。MA-3のイソシアネート含有量は1.08%、粘度は37,000cP/25℃、遊離のTDIは0.2%であった。

【0035】実施例4

実施例1と同様な反応装置に、HPVM-1202を48.8部仕込み、60℃に加温した。これにHDIを51.2部、DBTDLを0.02部仕込み、80℃にて4時間反応させた。得られた反応物をRM-4とする。RM-4のイソシアネート含有量は25.1%、遊離のHDIは49.2%であった。次に、RM-4を150℃×0.5torrの条件での薄膜蒸留により遊離のHDIを除去して、イソシアネート基含有ポリオレフィン改質剤MA-4を得た。MA-4のイソシアネート含有量は1.02%、粘度は35,000cP/25℃、遊離のHDIは0.1%であった。

【0036】比較例1~4

RM-1~4を比較例1~4とした。実施例1~4、比較例1~4をまとめて表1、2に示す。

【0037】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
水酸基含有ポリ(エチレンブチレン)共重合体(部) HPVM-2202 HPVM-1202	32.4	44.8	43.4	48.8
有機ジイソシアネート(部) 4,4'-MDI IPDI 2,4-TDI HDI	67.6	55.2	56.6	51.2
ウレタン化触媒(部) DBTDL		0.02	0.02	0.02
NCO含有量(%) 粘度(cP/25℃) 遊離イソシアネート(%)	1.83 39,000 0.3	2.05 34,000 0.1	1.08 37,000 0.2	1.02 35,000 0.1
臭気	小	小	小	小

【0038】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
NCO含有量(%) 粘度(cP/25℃) 遊離イソシアネート(%)	21.9 9,400 65.3	19.9 8,700 52.5	26.9 9,200 54.7	25.1 10,000 49.2
臭気	小	小	刺激臭有	刺激臭有

【0039】応用実施例1~4、応用比較例1~4

【密着性試験】エポコート1009(油化シェルエポキシ製)を100部に対してMA-1を5部添加し、80

℃にて1時間加温した。これに硬化剤としてジエチルアミノプロピルアミンを5部配合した後、ポリプロピレン板に膜厚を50マイクロメートルになるように塗布し、

室温で7日間硬化させて応用実施例1を得た。また、応用実施例1と同様にして、MA-1の代わりにMA-2～4、RM-1～4を用いて応用実施例2～4、応用比較例1～4を得た。応用実施例1～4、応用比較例1～4を、JIS K-5400の基盤目試験方法にて塗膜

の密着性を評価した。塗膜の残存量が100%～70%を○、70%～30%を△、30%未満を×として評価した。表3に配合例及び密着性試験の結果を示す。

【0040】

【表3】

	応用実施例				応用比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
エポコート1009 (部)	100				100			
変性剤 (部) MA-1 MA-2 MA-3 MA-4	5	5	5	5				
変性剤 (部) RM-1 RM-2 RM-3 RM-4					5	5	5	5
硬化剤 (部) ジニチルアミノプロピルアミン	5				5			
密着性試験結果	○	○	○	○	×	△	×	×

【0041】 応用実施例5～8、応用比較例5～8

【破壊靱性測定試験】エポコート1009（油化シェルエポキシ製）を100部に対してMA-1を5部添加し、80℃にて1時間加熱した。これに4，4'-ジアミノジフェニルスルホン（15部添加し、120℃で均一になるまで混合した。この混合液を幅100mm×高さ20mm×奥行き10mmの型に流し込み、120℃×2時間+180℃×4時間にて硬化させ、応用実施例5を得た。また、応用実施例5と同様にして、MA-1

の代わりにMA-2～4、RM-1～4を用いて応用実施例6～8、応用比較例5～8を得た。応用実施例5～8、応用比較例5～8の中央部に5mmの切り込みをいれ、さらに鋭利なナイフで5mmのクラックを付けて、破壊靱性値（ K_{Ic} ）測定用の試験片とした。この試験片の K_{Ic} をASTM E-399にて測定した。表4に配合例及び破壊靱性測定試験結果を示す。

【0042】

【表4】

	応用実施例				応用比較例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
エポコート1009 (部)	100				100			
変性剤 (部) MA-1 MA-2 MA-3 MA-4	5	5	5	5				
変性剤 (部) RM-1 RM-2 RM-3 RM-4					5	5	5	5
硬化剤 (部) ジニチルアミノプロピルアミン	15				15			
強靱性測定試験結果 K_{Ic} (MN/m ^{3/2})	1.05	1.10	1.10	1.15	0.45	0.60	0.55	0.48

【0043】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明により得られたイソシアネート基含有ポリオレフィン系改質剤を用いることで、塗料や接着剤のポリオレフィンに対する接着性の向上、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポ

キシ樹脂、アクリル樹脂等の軟質化、及び強靱性を付与させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

図1は、破壊靱性測定試験に用いる試験片の形状の正面図である。

【図 1】

(破壊靱性値測定用試験片正面図)

